

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 844 999**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : **02 12098**  
⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/032

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 30.09.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 02.04.04 Bulletin 04/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : DE LA POTERIE VALERIE, DAUBIGE  
THERESE et STYCZEN PATRICE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤④ **COMPOSITION COSMETIQUE ASSOCIANT UNE CIRE COLLANTE ET UNE CHARGE POSSEDANT UNE  
SURFACE SPECIFIQUE SUPERIEURE OU EGALE A 100 M2/G.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition cos-  
métique comprenant dans un milieu physiologiquement ac-  
ceptable, au moins une cire ayant un collant supérieur ou  
égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa,  
et au moins une charge possédant une surface spécifique  
BET supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

FR 2 844 999 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique associant au moins une cire collante et au moins une charge possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g. Elle concerne aussi un procédé cosmétique de soin ou de maquillage des matières kératiniques utilisant ladite composition.

5 La composition selon l'invention est utilisable notamment dans le domaine du maquillage ou du soin des matières kératiniques comme la peau, les cils, les sourcils, les cheveux et les ongles d'êtres humains. En l'occurrence, elle peut se présenter sous forme de mascara, de produit pour les sourcils, d'eye-liner, de fard à paupières, de fard à joues, de fond de teint, de produit pour les lèvres, de produit de maquillage du corps (tatouage  
10 semi-permanent), de produit de maquillage des cheveux.

Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.

La composition de mascara peut être une composition de maquillage, une composition à appliquer sur ou sous un maquillage, dite encore top-coat ou base-coat, ou bien encore une composition de traitement des cils.

15 Les mascaras sont couramment préparés selon deux types de formulation : les mascaras aqueux, dits mascaras crèmes, sous forme d'émulsion de cires dans l'eau ; les mascaras anhydres ou à faible teneur en eau, dits mascaras waterproofs, sous forme de dispersions de cires dans des solvants organiques.

Il est connu d'employer diverses cires pour la formulation des mascaras comme  
20 celles décrites dans le document WO-A-91/12793, par exemple la cire d'abeille, la cire de candellila, la cire de carnauba, ou bien encore la cire de polyéthylène.

Toutefois, lorsque les mascaras contiennent certaines cires en quantité importante, notamment au-delà de 20 % en poids du poids total du mascara d'une cire, comme la cire de carnauba, la cire de son de riz ou la cire de polyéthylène, le dépôt du  
25 maquillage des cils obtenu présente un aspect granuleux conférant ainsi un maquillage non lisse et non homogène, défauts qui rendent le maquillage inesthétique.

Récemment, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était possible de surmonter ce problème sous réserve d'utiliser une cire particulière présentant des propriétés collantes (collant élevé). Avantageusement, cette cire permet d'obtenir une  
30 composition cosmétique qui s'applique facilement sur les matières kératiniques, ayant une bonne accroche sur les matières kératiniques et qui conduit à la formation d'un maquillage lisse et homogène, ne présentant pas d'aspect granuleux.

De plus, une telle cire peut être incorporée dans la composition à une teneur pouvant aller jusqu'à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, sans obtenir une prise en masse de la composition : la composition est stable (notamment stabilité après 24 heures à 25 °C), reste d'une consistance crémeuse et s'applique  
5 facilement sur les matières kératiniques.

Toutefois, pour certaines applications cosmétiques, il serait avantageux de pouvoir modérer le collant naturel de ce type de cire. Ainsi, dans le cas particulier des formules de type mascara, cet aspect collant peut être gênant lorsque l'on cherche à obtenir par ailleurs une parfaite individualisation des cils.

10 D'une manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il était possible de satisfaire à cette exigence supplémentaire sous réserve d'associer à ladite cire collante au moins une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

Plus précisément, la présente invention concerne selon un premier aspect une composition cosmétique et notamment de maquillage ou de soin des matières kératiniques  
15 comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa et au moins une charge possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

La présente invention concerne également, selon un autre de ses aspects, une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins  
20 un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> et au moins une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

Selon une variante particulière de l'invention, ces compositions cosmétiques sont des compositions de mascara.

L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de  
25 soin non thérapeutique des matières kératiniques, en particulier de la peau, des ongles, des cheveux, des cils, des sourcils, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

L'invention a aussi pour objet, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour réaliser un maquillage des matières  
30 kératiniques homogène et/ou lisse, et notamment un maquillage des cils chargeant et séparant.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'au moins une charge possédant une surface spécifique supérieure ou égale à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  dans une composition cosmétique contenant notamment au moins une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, pour obtenir un  
5 maquillage des matières kératiniques homogène et/ou lisse et notamment un maquillage des cils, chargeant et séparant, et/ou obtenir une composition cosmétique stable, la cire étant présente à une teneur d'au moins 10 %, notamment d'au moins 20 % en poids, et en particulier d'au moins 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On entend par « milieu cosmétiquement acceptable » un milieu cosmétique  
10 compatible avec les matières kératiniques comme les cils, la peau y compris les lèvres, les cheveux, les ongles, les sourcils.

#### **Cire collante**

Comme précisé précédemment, la cire considérée selon l'invention possède un  
15 collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

Elle a un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s, notamment allant de 0,7 N.s à 30 N.s, en particulier supérieur ou égal à 1 N.s, notamment allant de 1 N.s à 20 N.s, et en particulier supérieur ou égal à 2 N.s, notamment allant de 2 N.s à 10 N.s, en particulier allant de 2 N.s à 5 N.s.

La cire collante a une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, en particulier allant  
20 de 0,01 MPa à 3,5 MPa, notamment allant de 0,05 MPa à 3 MPa, voire encore allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.

Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) et pression atmosphérique (760 mm de Hg,  
25 soit  $10^5 \text{ Pa}$ ), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à  $30^\circ\text{C}$  et mieux supérieure à  $55^\circ\text{C}$  et pouvant aller jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , notamment jusqu'à  $120^\circ\text{C}$ .

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en  
30 ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

- 5 Pour effectuer la mesure du collant de la cire, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer  
10 la mesure du collant.

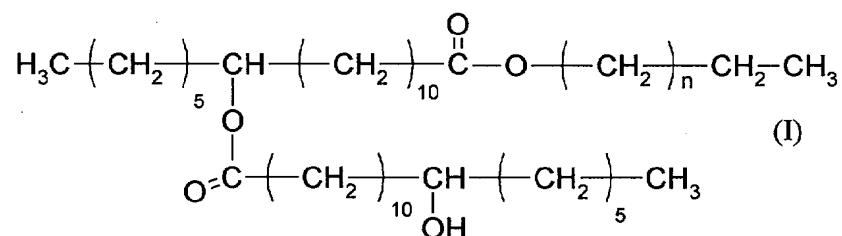
Le collant de la cire est mesuré à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i® par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°, en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du temps, pendant l'opération suivante :

- 15 Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,5 mm /s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis,  
20 lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

- La dureté de la cire est déterminée par la mesure de la force en compression  
25 mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i® par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de  
30 diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression

maximale mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en  
 5 mélange, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, de formule (I) :



dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

Aussi, l'invention a également pour objet une composition de mascara  
 10 comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, notamment de formule (I) comme décrit précédemment et au moins une charge à surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « KESTER WAX  
 15 K 82 P<sup>®</sup> » et « KESTER WAX K 80 P<sup>®</sup> » par la société KOSTER KEUNEN.

La cire collante, par exemple un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,5 % à 60 % en poids, en particulier de 1 % à 50 % en poids, notamment allant de 10 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

### **Charge à surface spécifique**

La composition selon l'invention comprend au moins une charge pouvant posséder une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g, notamment variant de 100 à 5000 m<sup>2</sup>/g, en particulier de 150 à 1000 m<sup>2</sup>/g, voire de 200 à 800 m<sup>2</sup>/g.

25

Par « charge », on désigne des particules de toutes formes, insolubles dans le milieu de la composition, quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée.

Par « charge à surface spécifique », on entend une charge possédant une surface spécifique mesurée selon la méthode BET supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

La « surface spécifique BET » est déterminée selon la méthode BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) décrite dans « The journal of the American  
5 Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale (donc micropores compris) de la charge.

La quantité en charge dans la composition selon l'invention est généralement ajustée de manière à contrôler le collant de la cire associée, à la valeur souhaitée.

10 Ainsi, les charges conformes à l'invention sont particulièrement avantageuses pour la préparation de compositions cosmétiques comprenant au moins 10 %, notamment 20 %, en particulier au moins 25 % en poids d'au moins une cire collante.

A titre illustratif, cette charge peut être présente dans la composition selon l'invention en une quantité allant de 0,1 à 25 %, notamment de 0,5 à 20 % et en particulier  
15 de 1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la cire collante et la charge à surface spécifique sont présentes en une teneur telle que le rapport pondéral de la cire collante par rapport à la charge à surface spécifique varie de 350 à 0,1, notamment de 100 à 0,5, en particulier de 50 à 0,8 et mieux de 30 à 1.

20 Les particules composant la charge à surface spécifique peuvent avoir une taille moyenne variant de 0,01 à 100 µm, notamment de 0,1 à 50 µm, et mieux de 1 à 20 µm. Par « taille moyenne », on désigne la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dites D50.

La charge à surface spécifique conforme à l'invention peut être notamment  
25 choisie parmi les charges organiques, minérales et/ou leurs mélanges.

La charge organique peut être choisie parmi les cires polyoléfiniques comme les cires de polyéthylène et notamment celles commercialisées sous la dénomination « Performalen 2000® » par la société New Phase Technology ou parmi les charges polymériques telles que le polyméthylmethacrylate (PMMA) comme le Jurymer MBI®  
30 vendu par Nihon Junyaku ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE). A titre représentatif et non limitatif des charges minérales, on peut notamment citer les silices, les silicates, les alumines, les aluminosilicates, notamment celles commercialisées sous la dénomination

« Sunsil 130<sup>®</sup> » par la Société Sunjin Chemical ou « Silicabeads SB150<sup>®</sup> » par la Société Miyoshi.

Les particules composant la charge à surface spécifique peuvent présenter des formes variées. Ces particules peuvent être notamment globulaires, lamellaires, en particulier sphériques, creuses ou pleines. Les charges creuses s'avèrent particulièrement  
5 avantageuses.

Ainsi, dans le cas particulier d'une charge minérale, conviennent tout particulièrement les microsphères de silice creuse, et en particulier telles que le « Sunsphère H-51 » d'Asahi Glass de surface spécifique égale à 770 m<sup>2</sup>/g, et le « Sunsil  
10 130 » de Sunjin Chemical de surface spécifique 200-260 m<sup>2</sup>/g.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins une cire collante et au moins une charge possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g, telle que de la silice creuse et sphérique, des microsphères de silice creuse, et/ou de la cire de polyéthylène.

15

#### **Milieu physiologiquement acceptable**

Le milieu physiologiquement acceptable de la composition peut comprendre un solvant volatil, notamment choisi parmi l'eau, les solvants organiques volatils et les huiles volatiles définis ci-après, et leurs mélanges.

20 La composition selon l'invention peut comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut former la phase continue de la composition.

La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools  
25 inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, à une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de  
30 la composition, notamment allant de 3 % à 80 % en poids, et en particulier allant de 5 % à 60 % en poids.



La composition selon l'invention peut comprendre une huile ou solvant organique, volatile ou non volatile, qui peut notamment former une phase grasse, et en particulier une phase grasse continue. La composition peut être une composition anhydre.

Par « huile ou solvant organique volatil », on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,01 à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, ou leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme les isoalcanes en  $C_8$ - $C_{16}$  d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  tels que le néopentanoate d'isohexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes ( $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut

citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

- 5 L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, notamment de 1% à 65 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées non volatiles.

- 10 Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges,

- les esters de synthèse comme les huiles de formule R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>1</sub> représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R<sub>2</sub> représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> soit ≥ 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, des

octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol,

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée  
5 et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol,

- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique

10 et leurs mélanges.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les  
15 silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 50 % (notamment de 0,1 à 50 %) en poids, de  
20 préférence de 0 % à 40 % en poids (notamment 0,1 à 40 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 30 % en poids (notamment 0,1 % à 30 %).

La composition selon l'invention peut comprendre en outre une cire additionnelle, différente de la cire collante décrite précédemment. La cire additionnelle peut être choisie parmi par exemple parmi la cire d'abeille, les cires de paraffine, l'huile de  
25 ricin hydrogénée, les cires de silicone.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau.

La cire additionnelle peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

30 La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou

une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la

5 mesure du composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux,

10 on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines

15 acétylées, les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à

20 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy

25 ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stéaryl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de

30 préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention et plus particulièrement dans le cas des mascaras sous forme d'émulsion peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être  
5 choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

10 Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétystéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl  
15 glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges,

- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion  
20 huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère filmogène.

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total  
25 de la composition, notamment de 0,5 % à 40 % en poids, et en particulier de 1 % à 30 % en poids.

Dans la présente description, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

30 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en  $C_1-C_{30}$ , de préférence en  $C_1-C_{20}$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6-C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyester, les polyester amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyester peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumérique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement  $-SO_3M$ , avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique, comme par exemple un ion  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement  $-SO_3M$ .

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :



- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques,
  - les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose,
  - les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates,
  - les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique,
  - les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
    - les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya,
    - les alginates et les carraghénanes,
    - les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés,
    - la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals,
    - l'acide désoxyribonucléique,
    - les mucopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate,
- et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation

d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de  
5 phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids  
10 moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en  $C_2$ - $C_{20}$ , comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en  $C_1$  à  $C_8$  comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la  
15 vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en  $C_2$  à  $C_{40}$  et mieux en  $C_3$  à  $C_{20}$ . A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide  
20 acrylique/méthacrylate de lauryle.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

25

### Additifs

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles et les  
30 colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges différentes des charges possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, les plastifiants et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne contient pas de filtre UV (filtre organique ou filtre minéral; filtre absorbant ou réfléchissant le rayonnement ultra-violet).

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la

composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

5 Les exemples figurant ci-après sont présents à titre illustratif et non limitatif au domaine de l'invention.

### **Exemples 1 à 3**

10 Pour la préparation d'un mascara anhydre, les composés et leurs quantités respectives suivantes ont été retenus :

	- Cire collante (Kester Wax K 82 P <sup>®</sup> de la société Koster Keunen)	27 g
	- Bentonite	2,66 g
	- Carbonate de propylène	1,7 g
15	- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ <sup>®</sup> de CHIMEX)	2,2 g
	- Polylaurate de vinyle (Mexomère PP <sup>®</sup> de CHIMEX)	0,7 g
	- Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (SOLSPERSE 21000 <sup>®</sup> de AVECIA)	0,1 g
	- charge à surface spécifique	15 g
20	- Pigments	4,2 g
	- Conservateurs	qsp
	- Isododécane	qsp100 g

25 A partir de cette formulation, ont été préparés trois mascaras différents conformes à l'invention en incorporant pour chacun d'entre eux une charge spécifique.

La nature des trois charges choisies, leurs spécificités et quantités respectives sont indiquées dans le tableau 1.

La silice Sunsil 130<sup>®</sup> est commercialisé par Sunjin Chemical.

30 Le polyméthacrylate de méthyle Jurymer MB1<sup>®</sup> est commercialisé par Nihon Junyaku et la silice Sunspère H-51<sup>®</sup> est commercialisé par Asahi Glass.

Le collant est apprécié selon le protocole suivant :

On maquille une éprouvette constituée de cheveux raides (60 cheveux de 15mm

de longueur) en appliquant le produit selon 30 passages successifs avec une brosse. Après un séchage d'une heure, on frotte les cheveux maquillés par un mouvement d'aller et retour avec le doigt. Le collant est apprécié qualitativement selon le degré de cheveux collés de 1 (pas collé du tout) à 5 (très collés).

- 5 Les trois mascaras waterproof ainsi obtenus adhèrent bien sur les cils. Ils confèrent aux cils un maquillage lisse et homogène, très séparant.

**Tableau 1**

Exemple (Formule)	Nom commercial	Nature chimique	Masse (g)	Taille de la charge $\mu\text{m}$	Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Collant après frottement sur éprouvettes
N° 1	Sunsil 130®	Silice creuse et sphérique	15	6 – 9	200 – 260	1
N° 2	Jurymer MB1®	polyméthacrylate de méthyle	15	8-15	300	2
N° 3	Sunsphère® H-51	Microsphères de silice creuse	15	5	770	1

## **REVENDICATIONS**

1. Composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté  
5 inférieure ou égale à 3,5 MPa, et au moins une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la cire a un collant allant de 0,7 N.s à 30 N.s.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la cire a  
10 un collant supérieur ou égal à 1 N.s, notamment allant de 1 N.s à 20 N.s.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la cire a un collant supérieur ou égal à 2 N.s, notamment allant de 2 N.s. à 10 N.s.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisée en ce que la cire a une dureté allant de 0,01 à 3,5 MPa.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la cire a une dureté allant de 0,05 MPa à 3 MPa, et notamment allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
20 caractérisée en ce que la cire est un (hydroxystéaroxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> seul ou en mélange.

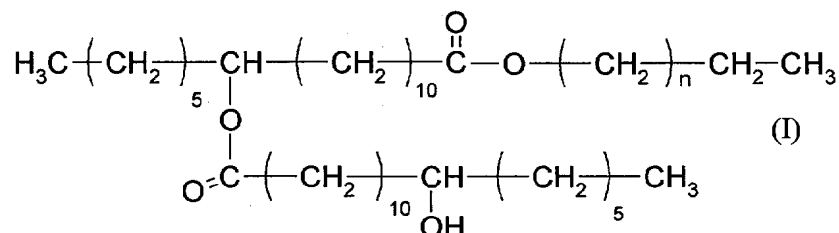
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la cire est présente à une teneur allant de 0,5 % à 60 % en poids, notamment de 1 % à 50 % en poids, en particulier allant de 10 % à 40 %, par rapport au  
25 poids total de la composition.

9. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un (hydroxystéaryoxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> et au moins une charge possédant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g.

10. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit  
30 (hydroxystéaryoxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> est présent à une teneur allant de 0,5 % à 60 % en poids, notamment allant de 10 % à 50 % en poids, et en particulier allant de 10 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.



11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un 12-(12'-hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> répondant à la formule (I) suivante :



5

dans laquelle n est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une charge possédant une surface spécifique variant de 100 à 5000 m<sup>2</sup>/g notamment de 150 à 1000 m<sup>2</sup>/g, et en particulier de 200 à 800 m<sup>2</sup>/g.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge à surface spécifique est choisie parmi les charges organiques, minérales, et leurs mélanges.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que la charge à surface spécifique organique est choisie parmi les cires de polyoléfines et notamment les cires de polyéthylène et les charges polymériques du type polyméthylméthacrylate ou polytétrafluoroéthylène.

15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la charge à surface spécifique minérale est choisie parmi les silices, les alumines, les silicates, et les aluminosilicates.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules composant la charge ont une taille moyenne variant de 0,01 à 100 µm, notamment de 0,1 à 50 µm et en particulier de 1 à 20 µm.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules composant la charge à surface spécifique sont creuses.

25

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules composant la charge à surface spécifique sont des microsphères de silice creuse.

5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la cire collante par rapport à la charge à surface spécifique varie de 350 à 0,1, notamment de 100 à 0,5, et en particulier de 50 à 0,8 et mieux de 30 à 1.

10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 25 % de charge à surface spécifique, notamment de 0,5 à 20 %, et en particulier de 1 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle ne contient pas de filtre UV.

15 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse formée d'eau ou d'un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.

20 24. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le solvant organique miscible à l'eau est choisi parmi les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

25 25. Composition selon l'une des revendications 22, 23 ou 24, caractérisée en ce que la phase aqueuse est présente à une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment allant de 3 % à 80 % en poids, et en particulier allant de 5 % à 60 % en poids.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une huile volatile.

30 27. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'huile volatile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées et leurs mélanges.

28. Composition selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisée en ce que l'huile volatile est présente à une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, notamment allant de 1 % à 65 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une huile non volatile.

30. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'huile non volatile est présente à une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, notamment de 0,1 % à 40 % en poids, en particulier de 0,1 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère filmogène.

32. Composition selon la revendication 31 et l'une des revendications 23 à 25, caractérisée en ce que le polymère filmogène est solubilisé dans la phase aqueuse.

15 33. Composition selon la revendication 31 et l'une des revendications 26 à 31, caractérisée en ce que le polymère filmogène est solubilisé dans une phase grasse liquide.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, caractérisée en ce que le polymère filmogène est présent à une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids, notamment allant de 0,5 % à 40 % en poids, et en particulier allant de 1 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une cire additionnelle.

25 36. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la cire additionnelle est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, notamment de 0,5 % à 30 % en poids, en particulier de 1 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif.

30 38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un additif choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les charges, les corps gras pâteux, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, les plastifiants, et leurs mélanges.

39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de mascara, de produit pour les sourcils, d'eye-liner, de fard à paupières, de fard à joue, de fond de teint, de produit pour les lèvres, de produit de maquillage du corps (tatouage semi-permanent), de produit de  
5 maquillage des cheveux.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de mascara.

41. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une  
10 composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40.

42. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41 pour obtenir un maquillage des matières kératiniques homogène et/ou lisse.

43. Utilisation selon la revendication 42 pour obtenir un maquillage chargeant et séparant des cils.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
national

FA 624980

FR 0212098

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 023 890 A (OREAL) 2 août 2000 (2000-08-02)  * page 5, ligne 42 - ligne 46; revendications 1,10-16,19 * ---	1,7-16, 20,21, 29,30, 35-43	A61K7/032
X	EP 0 987 002 A (BEIERSDORF AG) 22 mars 2000 (2000-03-22) * page 14-15; exemples * ---	1,12-16	
X	WO 91 12793 A (OREAL) 5 septembre 1991 (1991-09-05) * page 6, ligne 3 - page 7, ligne 22; exemples * -----	1,12-16	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</b>
			A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 août 2003		Couckuyt, P	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 624980  
FR 0212098

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches complètes:  
7 8 10 11 13-43

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches incomplètes:  
1-6 9 12

Raison:

Les revendications 1-6 présentes ont trait à une composition cosmétique défini en faisant référence à une caractéristique souhaitée, à savoir: 'une cire ayant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa' et 'une charge possédant une surface spécifique BET supérieur ou égale à 100 m<sup>2</sup>/g'.

Les revendications couvrent tous les compositions cosmétiques présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article L.612-6 CPI et/ou un exposé au sens de l'Article L.612-5 CPI que pour un nombre très limité de tels composés.

Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir le composé/méthode au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les parties concernant a) les exemples de cire collant décrits dans la description à la page 5, lignes 3-15 et b) les exemples d'une charge décrits dans la description à la page 6 ligne 20- page 7 ligne 14.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0212098 FA 624980**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-08-2003**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1023890      A	02-08-2000	FR 2788692 A1	28-07-2000
		US 6344205 B1	05-02-2002
		EP 1023890 A1	02-08-2000
		JP 2000212042 A	02-08-2000
EP 0987002      A	22-03-2000	DE 19842730 A1	23-03-2000
		EP 0987002 A2	22-03-2000
		JP 2000095638 A	04-04-2000
		US 2002127257 A1	12-09-2002
		US 2002054890 A1	09-05-2002
WO 9112793      A	05-09-1991	FR 2659011 A1	06-09-1991
		AT 105171 T	15-05-1994
		AU 635630 B2	25-03-1993
		AU 7452491 A	18-09-1991
		CA 2046600 A1	02-09-1991
		DE 69101889 D1	09-06-1994
		DE 69101889 T2	22-12-1994
		EP 0471054 A1	19-02-1992
		ES 2052376 T3	01-07-1994
		WO 9112793 A1	05-09-1991
		JP 2623168 B2	25-06-1997
		JP 4505469 T	24-09-1992
		US 5925337 A	20-07-1999